

PACS 68.37.Ef; 82.80.Pv; 68.47.Fg; 6835.bg; 6835.bj; 71.20.Tx; 68.47.De

П.В. Галій

ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛОГРАФІЇ ПОВЕРХОНЬ СКОЛЮВАННЯ (100) ШАРУВАТИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ КРИСТАЛІВ In_4Se_3

Львівський національний університет імені Івана Франка, факультет електроніки
вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005, Україна, E-mail: galiy@electronics.lnu.edu.ua

Наведено результати структурних досліджень шарувато-ланцюжкових напівпровідникових кристалів In_4Se_3 методом X-променевої дифрактометрії та їх поверхонь сколювання (100) методом дифракції повільних електронів (ДПЕ). Показано, що поверхні сколювання (100) In_4Se_3 є структурно стабільними і не зазнають атомної реконструкції у широкому температурному діапазоні 77–295 К. Проведена оцінка сталих двовимірної ґратки, що знаходяться у площині поверхонь сколювання (100) шаруватих орторомбічних кристалів In_4Se_3 , за дифракційними картинками. Одержані результати розрахунків сталих поверхневих ґраток $b = 11.475 \text{ \AA}$ та $c = 3.734 \text{ \AA}$ співпадають, у межах похибок, з їх значеннями, одержаними методом X-дифрактометрії ($b = 12.308(1) \text{ \AA}$ та $c = 4.0810(5) \text{ \AA}$), що вказує на адекватність використаної моделі для розрахунку сталих ґраток поверхонь сколювання (100) In_4Se_3 за результатами ДПЕ. Цим самим показано, що окрім того, що поверхні сколювання (100) In_4Se_3 є структурно стабільними щодо симетрії поверхневої ґратки, вони не зазнають температурної атомної реконструкції, і сталі поверхневої ґратки залишаються слабкозмінними у широкому температурному діапазоні 77–295 К у межах температурного видовження.

Ключові слова: шарувато-ланцюжкові напівпровідникові кристали, поверхня сколювання (100) In_4Se_3 , структурні дослідження

ВСТУП

Серед методів дослідження поверхні наноструктурованих матеріалів напівпровідникової електроніки провідне місце посідають методи електронної спектроскопії та сучасні зондові методи скануючих мікроскопій [1, 2], які є винятково інформативними. Мікроскопічними характеристиками поверхні, окрім елементно-фазового складу, електронно-енергетичної структури та електронних спектрів є: геометрія розміщення атомів на поверхні – атомна структура, кристалографія поверхні, динаміка атомів або ж фононні спектри поверхні, що визначають її властивості.

Одним із методів електронної спектроскопії поверхні, що дає можливість безпосередньо отримувати інформацію про кристалографію поверхні, є дифракція повільних електронів (ДПЕ) [3–5]. Використанням ДПЕ можна дізнатися про двовимірні структури та їх параметри на поверхні, можливу реконструкцію як самих поверхонь, так і сформованих на ній поверхневих структур [1–4].

Відомо, що поверхня твердої фази, як межа поділу, для значної кількості сполук має багато особливостей, відмінних від об'єму – свою кристалографію, електронно-енергетичну структуру, електронні та фононні спектри, термодинамічні характеристики [3–5]. З поверхнею твердих тіл пов'язані численні атомні процеси: адсорбція і десорбція атомів і молекул, дисоціація молекул, міграція атомів по поверхні, дифузія їх в об'єм, каталіз та ін. [3–5]. Рівень розуміння цих і багатьох інших поверхневих явищ визначає прогрес у таких важливих областях науки і технологій, як тонкоплівкова мікро- і наноелектроніка, каталіз, нанотехнологія і наноінженерія.

Шаруваті напівпровідникові кристали (ШК) In_4Se_3 із сильною ковалентно-іонною взаємодією всередині шару та слабким ван-дер-ваальсівським зв'язком між шарами [6], як і їх поверхні сколювання (ПС) (100), є об'єктами сучасних досліджень [1, 2, 7–9], приводячи до нового осмислення властивостей низькорозмірних (2D) та ланцюжково-подібних структур і їх потенційного технологічного

застосування [10]. Слабка ван-дер-ваальсівська взаємодія між шарами дозволяє легко отримувати *in situ* міжшарові ПС (100) In_4Se_3 (рис. 1 а, б) з майже відсутніми на них, в ідеальному випадку, “розірваними” і ненасиченими електронними зв’язками [11].

Зокрема, згідно з результатами, отриманими нами в [7–9] методами атомно-силової та скануючої тунельної мікроскопії (АСМ та СТМ), ПС (100) In_4Se_3 , одержані у надвисокому вакуумі (НВВ) при $P = 1.5 \times 10^{-10}$ Тор, були структурно стабільними, маючи борознисту, ланцюжково-подібну структуру (рис. 1, 2) і можуть бути використані як анізотропні, слабкопровідні матриці/шаблони для створення поверхневих провідних індієвих або золотих нанодротів чи інших наноструктур.

Дослідження ПС, одержаних у НВВ для ШК MoS_2 , WSe_2 , SnS_2 [12], GaSe [13] методами ДПЕ, СТМ та ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії [10], свідчать про відсутність на ПС ШК гексагональної сингонії ненасичених електронних зв’язків. Причому, електронні спектри ПС слабо відрізняються від об’ємних [10, 14] і “малюнок” площини поверхні, тобто її кристалографія, повторює “малюнок” цієї площини в об’ємі ШК, на відміну від ПС інших напівпровідників, наприклад, кристалічного Si [15]. В [16] підтверджено відсутність ненасичених електронних зв’язків на ПС (0001) ШК GaSe . Про інертність ПС (0001) MoS_2 свідчать результати роботи [17]. У той же час для халькогенідних ШК GaTe автори [18] методом ДПЕ спостерігали часткову реконструкцію ПС, одержаних у НВВ, з моноклінної у гексагональну.

Подібні дослідження ПС (100) In_4Se_3 є важливими при їх застосуванні як шаблонів

для одержання наноструктур і для ПС (100) In_4Se_3 , одержані нами вперше та частково апробовані на міжнародному семінарі [19].

ОБ’ЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ

Об’єктами досліджень були монокристалічні зразки ШК In_4Se_3 , вирощених методом Чохральського у відновлювальній водневій атмосфері з розплав-розчину синтезованого сплаву $\text{In}_4\text{Se}_3 + 10$ ат. % In , що містить надстехіометричний (≤ 10 ат. %) In , який виступає як розчинник.

Структурними дослідженнями з використанням порошкового дифрактометра X-променів “Stoe STADI G” (Germany) з $\text{CuK}_{\alpha 1}$ – випромінюванням довжиною хвилі $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ було встановлено [8, 9], що орторомбічній фазі відповідає структурна формула In_4Se_3 , тобто напівпровідниковий ШК In_4Se_3 кристалізується у ромбічній сингонії і має орторомбічну примітивну (центросиметричну) ґратку. Кристали In_4Se_3 мають виражену шаруватість, а шари – складну будову (рис. 1 а та рис. 2 а, б). Кристали In_4Se_3 мають достатньо сильну анізотропію фізичних властивостей, які повинні безпосередньо транслюватися на анізотропію та особливості фізико-хімічних властивостей ПС (100) [9, 10, 20, 21].

Обробка результатів дифрактометрії була проведена з використанням програмного забезпечення і баз даних “STOE Powder Diffraction Software (WinXPow)”. Фрагменти розрахованих кристалографічних параметрів наведені у табл. 1 та 2.

Таблиця 1. Координати атомів (x, y, z) в еквівалентних позиціях

| Номер атома | Координати атомів | | | Номер атома | Координати атомів | | |
|-------------|-------------------|-------|-------|-------------|-------------------|-------|-------|
| 1 | x | y | z | 2 | -x | -y | z |
| 3 | 1/2+x | 1/2-y | 1/2-z | 4 | 1/2-x | 1/2+y | 1/2-z |
| 5 | -x | -y | -z | 6 | x | y | 1/2-z |
| 7 | 1/2-x | 1/2+y | 1/2+z | 8 | 1/2+x | 1/2-y | 1/2+z |

Таблиця 2. Відносні координати атомів ґратки та деякі кристалографічні параметри

| Атом | Відносні координати атомів | | | Заповнення | Кількість еквівалент. позицій | Фактор Дебая-Уоллера, U |
|------|----------------------------|---------|---------|------------|-------------------------------|-------------------------|
| | x/a | y/b | z/c | | | |
| In1 | 0.71110 | 0.33930 | 0.00000 | 0.3333 | 4 | 0.6500 |
| In2 | 0.81570 | 0.52360 | 0.00000 | 0.3333 | 4 | 0.0650 |
| In3 | 0.96750 | 0.64420 | 0.00000 | 1.0000 | 4 | 0.6500 |
| In4 | 0.42380 | 0.39740 | 0.00000 | 1.0000 | 4 | 0.0650 |
| Se1 | 0.90329 | 0.84943 | 0.00000 | 1.0000 | 4 | 0.0200 |
| Se2 | 0.76875 | 0.13857 | 0.00000 | 1.0000 | 4 | 0.0200 |
| Se3 | 0.42410 | 0.15595 | 0.00000 | 1.0000 | 4 | 0.0200 |

a, b, c – сталі ґратки

Як видно з рис. 1, ШК In_4Se_3 має 28 атомів у елементарній комірці, згрупованих у два атомні моношари з сімома кристалографічно нееквівалентними вузлами (4 – In, 3 – Se), кожен з яких займає 4 еквівалентні позиції (рис. 1 a, 2 a) і перебуває у наступних електронних конфігураціях – $_{49}\text{In}[\text{Kr}^{36} 4d^{10}] 5s^2 5p^1$; $_{34}\text{Se}[\text{Ar}^{18} 3d^{10}] 4s^2 4p^4$ з можливими sp-гібридаціями.

У [22] запропоновано, що кристалічну структуру In_4Se_3 можна описати у представленні зв'язків із змінною валентністю ($[\text{In}^+][(\text{In}_3)^{5+}][\text{Se}^{2-}]_3$). Це означає, що поряд з іонами In^+ існують полікатіони типу $(\text{In}_3)^{5+}$ (рис. 1 a та рис. 2 б). Той факт, що віддалі Se–Se більші 4.03 Å, свідчить, що усім атомам Se^- можна приписати формальний заряд “–2”. Кластероподібну $(\text{In}_3)^{5+}$ структурну групу треба описувати іонами з різними формальними зарядами. На відміну від зовнішніх атомів (In1, In3), формальний заряд яких є “+2”, центральний атом In2 у цій групі описується формальним зарядом “+1”, що відображає характерне халькогенідне оточення (рис. 1 в).

Зовнішні атоми (In1, In3) ковалентно зв'язані з середнім атомом In2. Відстані між атомами In1 і In3 та відповідними трьома атомами Se лежать у межах від 2.623 до 2.712 Å. Ці відстані відповідають In–Se відстаням для гантелеподібної $(\text{In}_2)^{4+}$ групи з двозарядними іонами. Також порівнюваними є відстані ковалентних зв'язків у $(\text{In}_2)^{4+}$ -гантелі і відстані зв'язків In1–In2 та In2–In3 у групі $(\text{In}_3)^{5+}$. Центральний атом In2 зв'язаний ковалентно з двома сусідніми атомами селену на віддалі 2.803 Å. Крім того, близькими є атоми Se, що належать іншому кластеру і знаходяться на відстані 3.439 Å. Таким чином, утворюється октаедричне оточення з двома атомами In і чотирма Se.

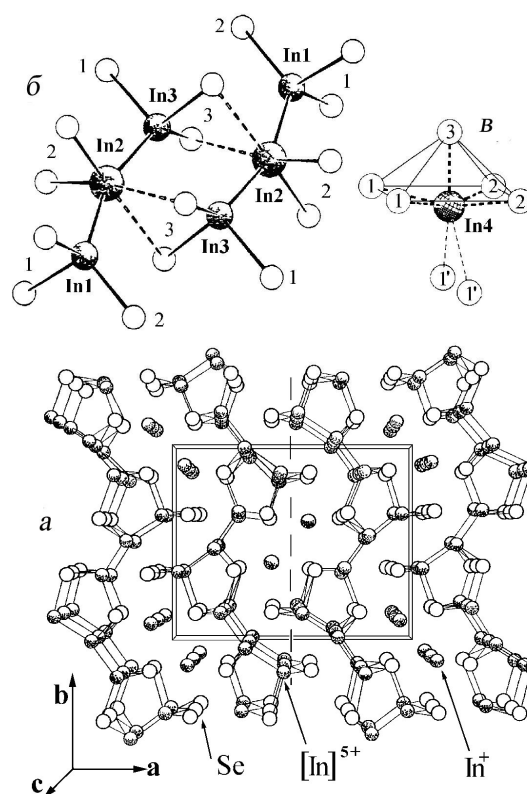


Рис. 1. Просторове зображення кристалічної структури та позиції атомів у елементарній комірці ШК In_4Se_3 .

a – 3D-подібна кристалічна структура (проекція на площину (001)). Штрихова лінія позначає міжшарову площину сколювання (100), на якій між шарами-пакетами слабка ван-дер-ваальсівська взаємодія. Сталі ґратки: $a = 15.296(1)$; $b = 12.308(1)$; $c = 4.0806(5)$ Å; просторова група P_{nm} (D_{2h}^{12});

б – $[\text{In}_3]^{5+}$ – полікатіон індію в шарі-пакеті (In1, In2, In3);

в – In^+ – катіон індію у міжшаровій щілині та його оточення і взаємодії.

Суцільні лінії – сильний ковалентний зв'язок; штрихові лінії – слабкі взаємодії

Кластери $(\text{In}_3)^{5+}$ з відповідними атомами селену зв'язані між собою таким чином, що утворюють п'ятикутні кільця $\text{In}_2\text{-In}_3\text{-Se}_1\text{-In}_1\text{-Se}_2$ вздовж напрямку $\langle 001 \rangle$. Ці кільця утворюють вздовж напрямку $\langle 010 \rangle$ шари $[\text{In}_3\text{Se}_3]$. За такої будови між $[\text{In}_3\text{Se}_3]$ -шарами утворюються канали, в яких розташовані нескінченні одновимірні ланцюги іонів In^+ (In_4) вздовж напрямку $\langle 001 \rangle$, що знаходяться на відстані c один від одного. Фактор Дебая-Уоллера U для In_4 (табл. 2) має менше значення, ніж для In_1, In_3 , і є таким як і для In_2 , оскільки їх зарядові стани однакові (In^+). На відміну від зовнішніх In_1, In_3 , формальний заряд яких є $+2$, центральний In_2 у групі $\text{In}_1\text{-In}_2\text{-In}_3$ (рис. 1 б) описується формальним зарядом $+1$.

Зауважимо, що ШК In_4Se_3 не є у канонічному розумінні шаруватим, тобто таким, що складається з плоских шарів, зв'язаних ван-дер-ваальсівською взаємодією, як, наприклад, ШК гексагональної сингонії InSe та GaSe , а складається з неплоских гофрованих шарів-пакетів із послабленим міжшаровим

зв'язком. Тому їх ПС (100) In_4Se_3 також мають гофровану структуру (рис. 2 б, в).

Взаємодіючі атоми індію ($\text{In}_1, \text{In}_2, \text{In}_3$) та селену (Se) у ковалентно-іонних зв'язках (рис. 2 а, б), які належать одному структурному шару-пакету, є з'єднаними між собою, окрім In^+ , та позначені символами хімічних елементів (рис. 2 а). Осі X, Y, Z , які дають розуміння кута розгляду елементарної комірки, наведені у верхній частині рис. 2 (рис. 2 а). Відзначимо, що анізотропія зв'язків у шарі ШК позначається на анізотропії їх електронних спектрів [20, 21].

Таке представлення комірки ШК рис. 2 а дозволяє краще роздивитись і переконавшись у їх шарувато-ланцюжковій гофрованій структурі міжшарових ПС (100) In_4Se_3 , одержаній методом СТМ [20] на апараті "Omicron NanoTechnology STM/AFM System" (Germany) в умовах $\text{HVB } 2 \times 10^{-11} \text{ Тор}$ та при 80 К (рис. 2 в). На таких поверхнях слабо зв'язаних шарів-пакетів появляється динамічне розупорядкування у напрямку слабого міжшарового зв'язку [23].

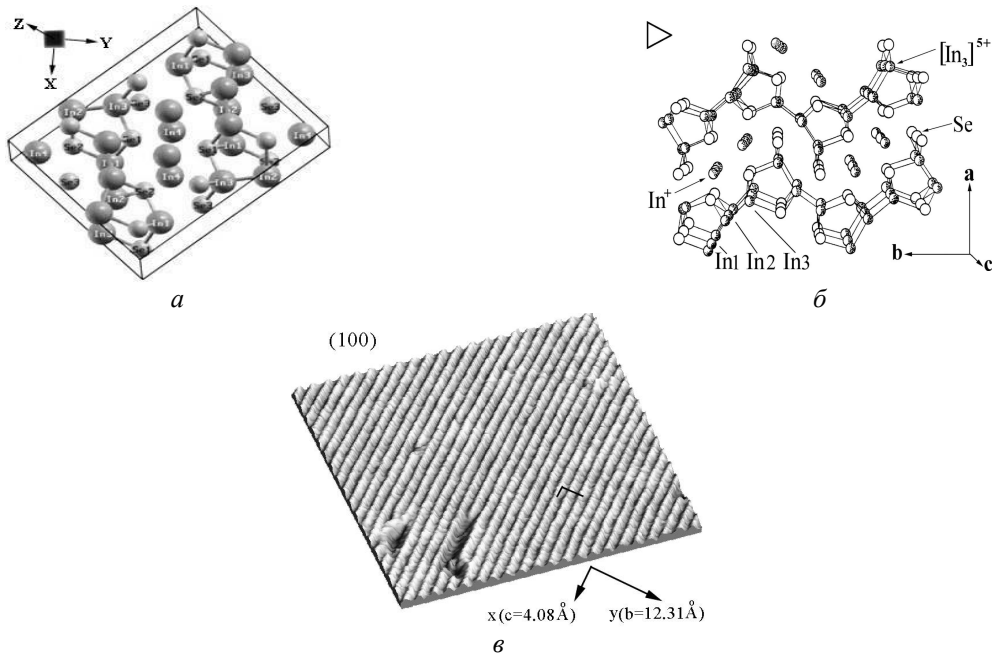


Рис. 2. Структурні особливості ШК In_4Se_3 : а – елементарна комірка In_4Se_3 як структурна одиниця шару-пакету, де напрямки осей X, Y, Z збігаються з напрямком векторів сталих ґратки c, b, a ; осі X та Y лежать у площині ПС (100); б – фрагмент міжшарових ПС (100) In_4Se_3 відповідно до структури кристала (проекція на площину (001)), з якого видно які атоми “виходять” на поверхню. Трикутник у верхній лівій частині рисунка вказує напрям сколювання. $[\text{In}_3]^{5+}$ – полікатіон індію, утворений ковалентно зв'язаними – $\text{In}_1, \text{In}_2, \text{In}_3$ в шарі-пакеті; In^+ – катіон індію у міжшаровій щілині; в – фрагмент 3D-зображення СТМ-картинки $(36 \times 36 \text{ нм}^2)$ площадки поверхні HVB сколу (100) In_4Se_3 та ланцюжки вздовж напрямку x (c). СТМ-зображення одержане при 80 К , напрузі зміщення $V_b=2 \text{ В}$ та струмі тунелювання $I_t=150 \text{ рА}$

Оскільки ґратка In_4Se_3 є орторомбічною, то обернена ґратка також є орторомбічною, а вектори прямої та оберненої ґраток є зворотно співнапрямленими [24]. У табл. 3 наведена інформація, що стосується прямої та оберненої ґраток кристалу In_4Se_3 для порівняння, та відповідно ПС (100), яка є важливою для розуміння результатів з ДПЕ ПС (100) In_4Se_3 .

Таблиця 3. Постійні тривимірної прямої та оберненої* ґраток ШК In_4Se_3

| | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| $a = 15.296(1) \text{ \AA}$ | $b = 12.308(1) \text{ \AA}$ | $c = 4.0810(5) \text{ \AA}$ |
| $a^* = 0.410(8) \text{ \AA}^{-1}$ | $b^* = 0.510(4) \text{ \AA}^{-1}$ | $c^* = 1.5397(4) \text{ \AA}^{-1}$ |

Нагадаємо, що дифракційно-інтерференційні картини повільних електронів, які будуть розглянуті нижче, отримуються у просторі оберненої ґратки (хвильових векторів).

Дифракція повільних електронів (ДПЕ) атомно-чистих ПС (100) In_4Se_3 на відбивання. Експерименти з ДПЕ з енергіями електронів 25–72 еВ проводились на установці BDL-800IR, виробництва OCI Vacuum Micro-engineering (<http://www.ocivm.com>), у вакуумі 1.5×10^{-10} Тор в температурному діапазоні 77–295 К, вакуумний модуль якої зібраний на несучому фланці, що приєднується до НВВ камери, схематично зображений на рис. 3. Для дослідження кристалографії атомно-чистих (АЧ) ПС (100) In_4Se_3 методом ДПЕ зразки спеціальної форми розміром $3 \times 6 \times 4 \text{ мм}^3$ сколювалися *in situ* ножем ультрамікротома з нержавіючої сталі при 77 та 295 К.

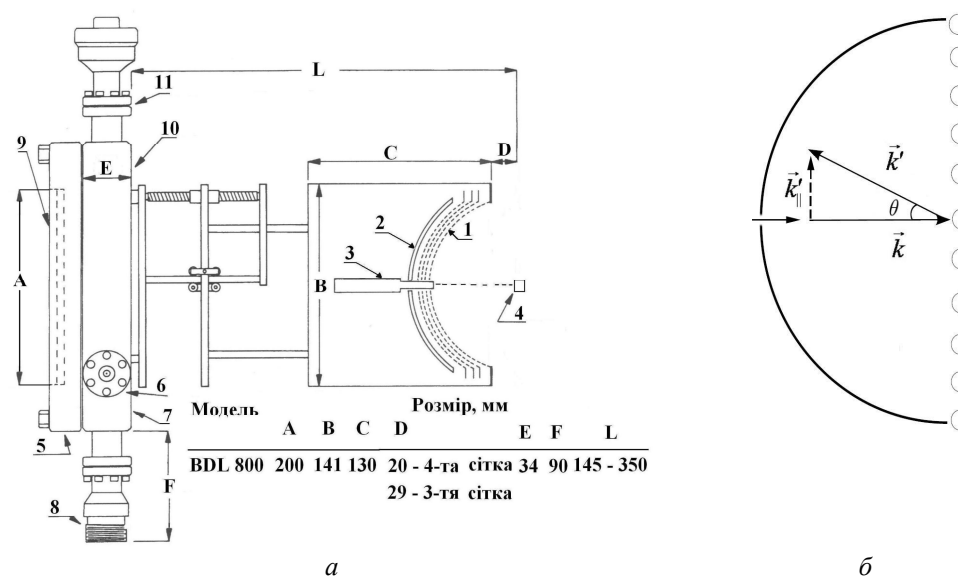


Рис. 3. Схематичне представлення експериментального модуля (а) та фізичних принципів (б) з ДПЕ. а – Спрощена схема основних вузлів та деталей НВВ модуля для дослідження ДПЕ: 1 – сітки для сепарації електронів за їх енергіями, 2 – люмінесцентний екран, 3 – електронна гармата, 4 – зразок, 5 – фланець з вікном (9) для спостереження ДПЕ-картин поверхні зразків, 6 – два вакуумні вводи симетрично орієнтовані відносно вертикальної осі під кутом 54° , 7 – фланець для кріплення вакуумного ДПЕ-модуля до вакуумної камери, 8 – ввід живлення електронної гармати, 9 – вікно, 10 – сторона надвисоковакуумної камери, 11 – вакуумний ввід регулятора геометрії ДПЕ-експериментів. б – Зображення пружного когерентного розсіювання повільних електронів, бомбардуючого поверхню пучка, регулярними рядами атомів поверхні. Напівсфера зображає люмінесцентний екран для відображення дифракційно-інтерференційних рефлексів

Дослідження ДПЕ починалися через ~ 10 -15 хв після сколювання ШК In_4Se_3 у НВВ ($P = 1.5 \times 10^{-10}$ Тор). Використана у ДПЕ-модулі (рис. 3) електронна гармата з катодом у формі нитки з монокристалічного LaV_6 забезпечувала, при енергіях бомбардуючих електронів 25–72 еВ, струми електронного променя 1–2 нА діаметром від 0.25 до 1 мм у площині

ПС (100) In_4Se_3 , достатні для яскравих дифракційних рефлексів. Для візуалізації ДПЕ-картин використовувався люмінесцентний екран (рис. 3) та їх запис цифровою відеокамерою. Обробка інтенсивностей дифракційних рефлексів та вимірювання відстаней між ними проводилась з використанням графічних пакетів Gwyddion

(<http://gwyddion.net>) та Adobe Photoshop (<http://www.adobe.com>).

Орторомбічність структури напівпровідникових ШК In_4Se_3 та локальну досконалість їх (100) ПС, одержаних *in situ*, демонструють ДПЕ-картинки, наведені на рис. 4, які за структурою розміщення дифракційних рефлексів відповідають поверхням орторомбічних структур [3, 4]. ДПЕ-картинки для атомно-чистих (АЧ) ПС (100) In_4Se_3 , отримані при енергії електронів 54 еВ (рис. 4 *ліворуч* та *праворуч*), свідчать про досконалість структури ПС (100) In_4Se_3 у мінімальних областях когерентності дифрагуючого електронного променя $\sim 0.1\text{--}1$ мкм.

Експозиція ПС в атмосфері залишкових газів НВВ камери (10^{-10} Тор, $t_{\text{експ.}} > 10\text{--}12$ год) і, як наслідок, формування інтерфейсного покриття адсорбованих газів на поверхні [11]

приводить до зменшення інтенсивності дифракційних рефлексів та розмиття картини ДПЕ, але без зміни її симетрії (рис. 4 *праворуч*), і свідчить, відповідно, про відсутність атомної реконструкції у моношарі-пакеті ПС (100) In_4Se_3 (див. моношар-пакет In_4Se_3 на рис. 1 *а* та рис. 2 *а*).

ДПЕ ПС (100) In_4Se_3 , одержаних у НВВ при різних температурах у діапазоні 77–295 К, показали, що підвищення температури зразка приводить до розмиття картини ДПЕ, зменшення інтенсивностей дифракційних рефлексів та зростання фону, але без зміни симетрії ДПЕ-картинки (рис. 4). Останнє свідчить про температурну стабільність атомно-чистих ПС (100) In_4Se_3 з відсутністю атомної реконструкції у моношарі-пакеті ПС (100) In_4Se_3 .

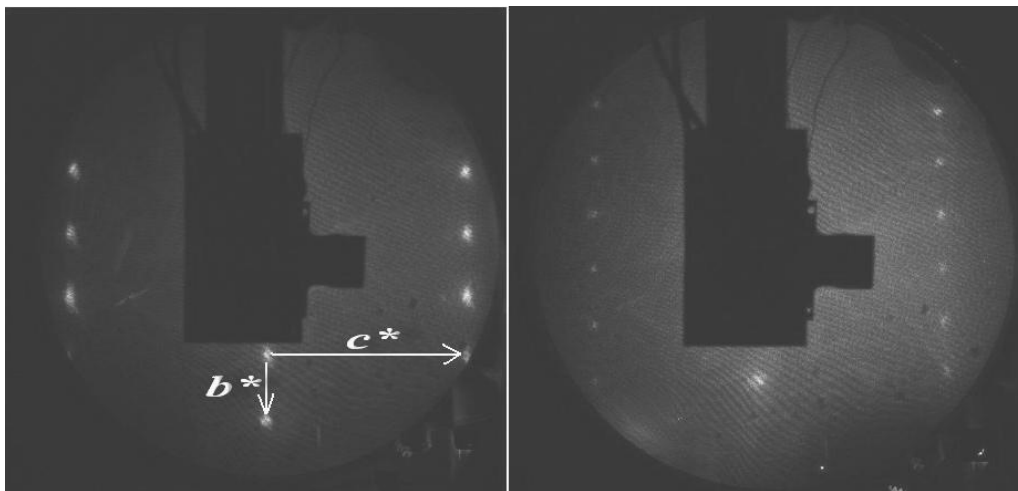


Рис. 4. Картинки ДПЕ (54 еВ, $\lambda = 1.6689$ Å) ПС (100) In_4Se_3 : *ліворуч* – відразу після сколювання *in situ* при температурі 77 К; *праворуч* – після експозиції ПС (100) у НВВ 1.5×10^{-10} Тор протягом 12 год. b^* , c^* – сталі оберненої прямокутної ґратки; $b^* = 0.5104(8)$ Å⁻¹; $c^* = 1.5397(4)$ Å⁻¹

Нанесені на рис. 4 *ліворуч* вектори – співмірні векторам $c^* = 1.5397(4)$ Å⁻¹ та $b^* = 0.510(4)$ Å⁻¹ оберненої двовимірної ґратки ПС (100) In_4Se_3 , причому відстані між рефlekсами за напрямками вздовж векторів c^* та b^* оберненої ґратки змінюються зі зміною температури зразка без порушення симетрії оберненої ґратки – вона залишається прямокутною (має місце температурне розширення). Крім того, спостерігається анізотропія лінійного розширення по напрямках векторів сталих ґратки b та c реальної двовимірної ґратки ПС (100) In_4Se_3 .

Оцінка сталих двовимірної ґратки, що знаходяться у площині поверхонь сколювання (100) шаруватих орторомбічних кристалів In_4Se_3 за дифракційними картинками. Згідно гіпотези де Бройля електрону, що рухається із швидкістю v та має імпульс p можна поставити у відповідність плоску дебройлівську хвилю з довжиною λ ,

$$\lambda = h / mv = h / p = h / \sqrt{2mE} \quad (1)$$

де E – енергія електрона, h – стала Планка, m – маса електрона.

Загалом, у експериментах з ДПЕ типовими значеннями енергії електронів, які використовуються для дослідження кристалографії поверхні, є 2–200 еВ і довжини хвиль де Бройля (1) є співмірними зі сталою ґратки поверхні, і тому пучок електронів когерентно дифрагує на періодичних рядах поверхневих атомів. Однак, лише пружно розсіяні на періодичних рядах атомів поверхні електрони беруть участь у формуванні дифракційно-інтерференційної картини і тому затримуючий потенціал, прикладений для сепарації електронів за їх енергіями до сіток модуля для проведення ДПЕ-експериментів (рис. 3 а), підбирають таким чином, щоб на люмінесцентний екран потрапляли лише ті електрони, що зазнали пружного розсіяння.

Рух падаючого на поверхню, по нормалі до неї, електрона (рис. 3 а, б), можна описати, використовуючи хвильовий вектор \vec{k}

$$\vec{k} = \frac{2\pi n}{\lambda} \vec{s}, \quad (2)$$

де n – ціле число (порядок інтерференційного максимуму, або ж дифракційного рефлексу), \vec{s} – одиничний вектор паралельний до напрямку падаючого електрона, λ – довжина хвилі де Бройля.

Розсіяння електронів на атомах поверхні, при розгляді ДПЕ, є пружним, енергії електронів падаючих E та зворотно розсіяних E' однакові $E = E'$ і хвильовий вектор пружно розсіяних під кутом θ електронів \vec{k}' дорівнює за модулем вектору падаючих на поверхню $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$.

Хвильовий вектор падаючого на поверхню електрона не має паралельної до площини поверхні кристала складової, бо направлений перпендикулярно до неї (рис. 3 а, б). Однак, хвильовий вектор пружно відбитого електрона має паралельну \vec{k}'_{\parallel} та перпендикулярну \vec{k}'_{\perp} до площини поверхні складові (див. рис. 3 б). Паралельна складова \vec{k}'_{\parallel} є вектором оберненої ґратки, який описує дозволени, умовно кажучи, “вузли – рефлекси дифракції” двовимірної оберненої ґратки ПС (100) кристала In_4Se_3 , і її значення мають бути рівними:

$$|\vec{k}'_{\parallel}| = \frac{2\pi}{a} n, \quad (3)$$

де n – порядок (індекс) дифракційного рефлексу, a – стала ґратки кристала (рівна b або c на поверхні сколювання (ПС) (100) In_4Se_3). Згідно рис. 3 б, співвідношення між векторами може бути представлене наступним виразом [25]:

$$\sin \theta = \frac{|\vec{k}'_{\parallel}|}{|\vec{k}'|} = \frac{2\pi}{a|\vec{k}'|} n. \quad (4)$$

Енергію електрона $E' = E$ можна визначити, використовуючи хвильовий вектор (число) пружно відбитого електрона і навпаки, оскільки:

$$E = \frac{(\hbar \vec{k}')^2}{2m_e}, \quad (5)$$

де m_e – маса електрона, \vec{k}' – хвильове число пружно відбитого електрона. Виконавши перестановки та заміни, вираз (5) можна переписати

$$|\vec{k}'| = \sqrt{\frac{2m_e E}{\hbar^2}} \approx 0.5123\sqrt{E}, \quad (6)$$

де E – енергія електрона у еВ, а $|\vec{k}'|$ – хвильове число в \AA^{-1} . Підставляючи (6) у (4), отримаємо:

$$\sin \theta = n \frac{2\pi}{a(0.5123\sqrt{E})}. \quad (7)$$

При збільшенні енергії падаючих електронів, відповідно до рівняння (7) кут між хвильовими векторами падаючого та відбитого електронів зменшується. Тобто на ДПЕ-картинках, одержаних в діапазоні енергій 25–75 еВ, при збільшенні енергії падаючих електронів спостерігається стискання ДПЕ-картинки (рух рефлексів до центру симетричної ДПЕ-картинки без зміни її симетрії) із збільшенням числа видимих дифракційних рефлексів – поява у полі зору люмінесцентного екрану дифракційних рефлексів вищих порядків (див. рис. 5).

Для визначення відстані від люмінесцентного екрану до зразка використали результати ДПЕ поверхні сколювання (ПС) (100) MgO з кубічною ґраткою ($a=4.212 \text{\AA}$) за відомих умов проведення експерименту та

геометричних розмірах ДПЕ-модуля BDL-800 (рис. 3 а).

Скориставшись формулою (7), можна одержати вираз (8) для знаходження сталих двовимірної ґратки $a=b$ та $a=c$, що лежать у площині ПС (100) In_4Se_3 . Тоді

$$a = \frac{2\pi}{\sin \theta (0,5123\sqrt{E})} n, \quad (8)$$

де n – порядок (індекс) дифракційного рефлексу, відповідно до картин ДПЕ (рис. 5).

Були розглянуті та проаналізовані ті ДПЕ-картини, що одержані при таких енергіях електронів, при яких дифракційні рефлекси різних порядків “з’явилися” на краю люмінесцентного екрана, що спрощує визначення кута θ , як граничного і рівного

100° . Двовимірна ґратка ПС (100) In_4Se_3 є прямокутною, відповідно до кристалографії In_4Se_3 [6, 22] та одержаних нами результатів X -променевої дифрактометрії та ДПЕ, і вона має дві сталі: у паралельному та перпендикулярному напрямках відносно поверхневих індієвих “ланцюжків” (рис. 2 в).

У результаті розрахунків сталих поверхневих ґраток в моделі, яка запропонована в [25], для ПС (100) In_4Se_3 вперше методом ДПЕ одержані значення сталих b та c двовимірної ґратки у площині ПС (100): $b=11.475 \text{ \AA}$, $c=3.734 \text{ \AA}$, які є співмірними із результатами отриманими методом X -дифрактометрії ($b=12.308(1) \text{ \AA}$ та $c=4.0810(5) \text{ \AA}$), що підтверджує адекватність вибраної моделі для розрахунків (рис. 5).

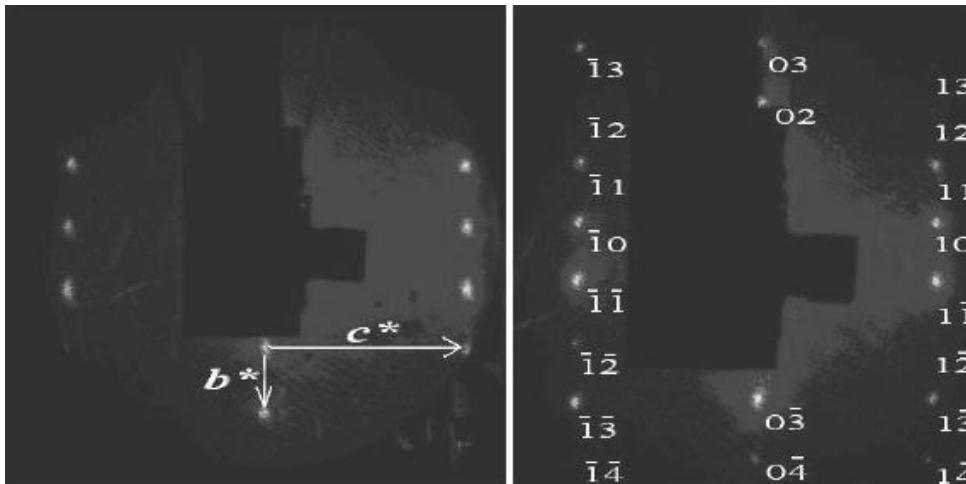


Рис. 5. Картинки ДПЕ ПС (100) In_4Se_3 : *ліворуч* ($E=33 \text{ eV}$, $\lambda=2.1349 \text{ \AA}$) де b^* та c^* – сталі оберненої ґратки (при 77 K), які рівні $b^* = 2\pi / b$ та $c^* = 2\pi / c$ відповідно, де b та c – сталі реальних ґраток ПС (100). *Праворуч* ($E=61 \text{ eV}$, $\lambda=1.5702 \text{ \AA}$) – біля кожного дифракційного рефлексу наведені його індекси (порядок рефлексу – n) (170 K)

Деяко менші значення сталих ґратки, що одержані методом ДПЕ ($b=11.475 \text{ \AA}$, $c=3.734 \text{ \AA}$), порівняно з результатами, отриманими X -дифрактометрією ($b=12.308(1) \text{ \AA}$ та $c=4.0810(5) \text{ \AA}$), обумовлені похибками “просторової аберації” ДПЕ-модуля, де зображення ДПЕ-рефлексів формувалося на півсферичному люмінесцентному екрані (2), а реєструвалося відеокамерою в площині вікна (9) (див. рис. 3). Це “зменшує” реальні більші відстані між спостережуваними дифракційними рефlekсами “по дузі” півсферичного люмінесцентного екрана, трансформуючи їх у

“довжину відрізка прямої” у площині вікна (рис. 4 та 5 (ліворуч)).

ВИСНОВКИ

Проведені структурні дослідження ШК In_4Se_3 методом дифракції X -променів та їх ПС (100) методом дифракції повільних електронів – ДПЕ:

Методами X -променевого структурного та фазового аналізу досліджено структурні особливості напівпровідникових ШК In_4Se_3 – визначені симетрія кристалічної ґратки та її сталі. Структурні дослідження проведені з використанням порошкового дифрактометра

X-променів “Stoe STADI F” (Germany) з CuK_α – випромінюванням довжиною хвилі $\lambda=1.540598 \text{ \AA}$ та встановлено, що орторомбічній фазі відповідає структурна формула In_4Se_3 , тобто, напівпровідниковий ШК In_4Se_3 кристалізується у ромбічній сингонії і має орторомбічну примітивну (центросиметричну) ґратку зі сталими: $a=15.296(1)$, $b=12.308(1)$, $c=4.0806(5) \text{ \AA}$, просторова група P_{mm} (D_{2h}^{12}).

Методами ДПЕ встановлено, що симетрія оберненої ґратки і відношення сталих c^*/b^* двовимірних обернених ґраток (відповідно векторів b/c прямих ґраток) ПС (100) In_4Se_3 не залежить від часу експозиції при 295 К після сколювання у НВВ, і вказує на те, що після сколювання поверхнева двовимірна ґратка не перебудовується і ПС (100) In_4Se_3 є структурно стабільними в області кімнатних температур.

Зменшення інтенсивності дифракційних рефлексів ПС (100) In_4Se_3 з часом при тривалій експозиції ($t_{\text{експ.}} > 10\text{--}12$ год) після сколювання *in situ* у НВВ і деяке їх розмиття, обумовлене формуванням інтерфейсів за участю адсорбованих компонентів атмосфери залишкових газів НВВ камери.

Картинки ДПЕ атомно-чистих ПС (100) In_4Se_3 , одержаних у НВВ при різних температурах, показали, що підвищення температури зразка приводить до розмиття картини ДПЕ, зменшення інтенсивностей дифракційних рефлексів та зростання фону “засвітки”, але без зміни симетрії ДПЕ-картинки, що свідчить про температурну стабільність атомно-чистих ПС (100) In_4Se_3 з

відсутністю атомної реконструкції у моношарі-пакеті ПС (100) In_4Se_3 .

Проведена оцінка сталих двовимірних ґраток ПС (100) In_4Se_3 за дифракційними картинками, отриманими методом ДПЕ. Підтверджена адекватність вибраної моделі для оцінки сталих двовимірних ґраток ПС за результатами ДПЕ. Вказана можлива причина незначної відмінності отриманих значень методом ДПЕ та результатів, отриманих методами X-дифрактометрії.

Наноструктуровані гофровані поверхні сколювання (100) In_4Se_3 є структурно стабільними щодо симетрії поверхневої ґратки, вони також не зазнають температурної атомної реконструкції і сталі поверхневої ґратки залишаються слабкозмінними у широкому температурному діапазоні 77–295 К у межах температурного видовження і тому анізотропні, слабо провідні напівпровідникові ПС (100) In_4Se_3 можуть бути використані як матриця/шаблон/підкладка для створення поверхневих провідних (In/Au) нанодротів, наношнурів чи інших наноструктур.

Наведені результати отримані у рамках спільних проектів з Луїзіанським університетом США: Проект LU-PG 1206 (2009-13 р.) “Anisotropic electron energetic structure and anisotropic electron properties of the A^3B^6 and $A^3B^6C^3$ layered semiconductor crystals” та наукової співпраці з Інститутом експериментальної фізики Вроцлавського університету (Польща).

Особенности кристаллографии поверхностей скальвания (100) слоистых полупроводниковых кристаллов In_4Se_3

П.В. Галий

Львовский национальный университет имени Ивана Франко, факультет электроники
ул. Драгоманова, 50, Львов, 79005, Украина, galiy@electronics.lnu.edu.ua

Представлены результаты структурных исследований слоисто-цепочечных полупроводниковых кристаллов In_4Se_3 методом рентгеновской дифрактометрии и их поверхностей скальвания (100) методом дифракции медленных электронов. Показано, что поверхности скальвания (100) In_4Se_3 являются структурно стабильными и не претерпевают атомной реконструкции в широком температурном диапазоне 77–295 К. Проведена оценка постоянных двухмерной решетки, находящейся в плоскости поверхности (100) слоистых орторомбических кристаллов In_4Se_3 , по дифракционным картинкам. Рассчитаны постоянные поверхностных решеток $b = 11.475 \text{ \AA}$ и

$c = 3.734 \text{ \AA}$, которые совпадают, в пределах ошибок, с их значениями, полученными методом рентгеновской дифрактометрии ($b = 12.308(1) \text{ \AA}$ и $c = 4.0810(5) \text{ \AA}$), что указывает на адекватность использованной модели для расчета постоянных решетки поверхностей скалывания (100) In_4Se_3 по результатам ДМЭ. Тем самым показано, что поверхности скалывания (100) In_4Se_3 структурно стабильны относительно симметрии поверхностной решетки и не претерпевают температурной атомной реконструкции, а постоянные поверхностной решетки остаются слабоизменяемыми в температурном диапазоне 77–295 К в пределах температурного удлинения.

Ключевые слова: слоисто-цепочные полупроводниковые кристаллы, поверхности скалывания (100) In_4Se_3 , структурные исследования

The peculiarities of (100) cleavage surface crystallography of In_4Se_3 layered semiconductor crystals

P.V. Galiy

Ivan Franko Lviv National University, Electronics Department
50 Dragomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine, galiy@electronics.lnu.edu.ua

The paper presents the results of structural investigations of In_4Se_3 layered chainlike semiconductor crystals by X-ray diffraction and their (100) cleavage surfaces studies by low energy electron diffraction (LEED). It has been shown that the (100) In_4Se_3 cleavage surface is structurally stable and does not undergo atomic reconstruction in a wide temperature range of 77–295 K. The constants of two-dimensional lattice on (100) cleavage plane surfaces of orthorhombic layered In_4Se_3 crystals were evaluated with application of diffraction patterns. Calculated surface lattice constants $b = 11.475 \text{ \AA}$ and $c = 3.734 \text{ \AA}$ agree, within the error limits, with their values obtained by X-diffraction ($b = 12.308(1) \text{ \AA}$ and $c = 4.0810(5) \text{ \AA}$), indicating the adequacy of the model used to calculate the lattice constants of cleavage (100) surfaces of In_4Se_3 from the LEED results. Thereby, it is shown that (100) In_4Se_3 surfaces are structurally stable with respect to the surface lattice symmetry they and do not undergo thermal atomic reconstruction, and surface lattice constants are slightly variable in a wide temperature range of 77–295 K within the temperature elongation limits.

Keywords: layered chainlike semiconductor crystals, (100) In_4Se_3 cleavage surface, structural studies

ЛІТЕРАТУРА

1. Galiy P.V., Nenchuk T.M., Ciszewski A. et al. Indium induced nanostructures on $\text{In}_4\text{Se}_3(100)$ surface studied by scanning tunnelling microscopy // *Functional Materials*. – 2013. – V. 20, N 1. – P. 37–43.
2. Галий П.В., Ненчук Т.М., Ціжєвський А. та ін. Наноструктурні дослідження поверхонь (100) кристалів In_4Se_3 , інтеркальованих сріблом // *Металлофізика и новейшие технологии*. – 2013. – Т. 35, № 8. – С. 1031–1043.
3. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. и др. Введение в физику поверхности. – Москва: Наука, 2005. – 499 с.
4. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. – Москва: Мир, 1989. – 568 с.
5. Wedler H., Heinz K. Information on surface structure by low energy electron diffraction // *Vakuum in Forschung und Praxis*. – 1995. – N 5. – P. 107–114.
6. Schwarz U., Hillebrecht H., Deiseroth H. et al. In_4Te_3 und In_4Se_3 : Neubestimmung der Kristallstrukturen, druckabhanges Verhalten und eine Bemerkung zur Nichtexistenz von In_4S_3 // *Zeitschrift fur Kristallographie*. – 1995. – V. 210, N 5. – P. 342–347.
7. Galiy P.V., Musyanovych A.V., Fiyala Ya.M. The interface microscopy and spectroscopy on the cleavage surfaces of the In_4Se_3 pure and copper intercalated layered crystals // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2006. – V. 35, N 2. – P. 88–92.

8. *Galiy P.V., Nenchuk T.M., Losovyj Ya.B. et al.* Structural and energy changes at the cleavage surfaces of In_4Se_3 layered crystals under interface formation // *Functional Materials*. – 2008. – V. 15, N 1. – P. 68–73.
9. *Galiy P.V., Nenchuk T.M., Dveriy O.R. et al.* Atomic force microscopy study of the cleavage surfaces of In_4Se_3 layered semiconductor crystal // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2009. – V. 41, N 3. – P. 465–469.
10. *Jaegermann W., Klein A., Pettenkofer C.* Scanning Tunneling Spectroscopy of Layered Cuprates and Transition Metal Chalcogenides // *Electron Spectroscopy Applied to Low-Dimensional Materials (Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimen. Structures)*: [Ed. by H. Hughes, H. Starnberg]. – Dordrecht/Boston/London: Kluwer Academic Publisher. – 2000. – V. 24. – P. 317–402.
11. *Галій П.В., Ненчук Т.М., Мельник О.Я. та ін.* Кількісна Оже-електронна спектроскопія формування інтерфейсних шарів вуглецю на поверхнях вакуумних сколів кристалів шаруватих напівпровідників In_4Se_3 // *Укр. фіз. журн.* – 2003. – Т. 48, № 3. – С. 256–268.
12. *Henson T.D., Sarid D., Bell L.S.* STM of layered-structure semiconductors // *J. Microsc.* – 1988. – V. 152, N 2. – P. 467–472.
13. *Nicholls J.M., Debever J.M.* Conduction band structure of the III–VI Layer Compound GaSe Studied with Inverse photoemission // *Surface Science*. – 1987. – V. 189/190. – P. 919–926.
14. *Brandt J.J.* Geometric and electronic structure of misfit layered compounds and epitaxial thin films of PbS on transition metal dichalcogenides: Dissert. zur Erlangung des Dokt. der Mathem.-Nat. – Kiel, 2003. – 103 p.
15. *Нестеренко Б.А., Лятин В.Г.* Фазовые переходы на свободных гранях и межфазовых границах в полупроводниках. – Киев: Наукова думка, 1990. – 152 с.
16. *Ming Li., Thiry P., Degiovanni A.* Role of multiple dipole scattering in high-resolution electron energy loss spectroscopy // *Phys. Rev. B*. – 1994. – V. 49, N 17. – P. 11613–11615.
17. *Bo Ying Han, Hevesi K., Li-Ming Yu.* Heteroepitaxial growth of C_{70} films on MoS_2 (0001) and their characterization by low energy electron diffraction and photoelectron spectroscopy // *J. Vac. Sci. Technol. A. Vac. Surf. Films*. – 1994. – V. 13, N 3. – P. 1036–1039.
18. *Balitskii O.A., Jaeckel B., Jaegermann W.* Surface properties of GaTe single crystals // *Physics Letters A*. – 2008. – V. 372, N 3. – P. 3303–3306.
19. *Galiy P.V., Losovyj Ya.B., Nenchuk T.M. et al.* Structural studies of (100) cleavage surfaces of In_4Se_3 layered crystals using low energy electron diffraction // 6th Intern. Workshop on Surface Physics. *Functional Materials. Prog. and Abst.* 1–6 September 2013. (Univ. of Wroclaw, Niemcza, Poland, 2013). – P. 51.
20. *Losovyj Ya.B., Klinke M., Galiy P. et al.* The electronic structure of surface chains in the layered semiconductor $\text{In}_4\text{Se}_3(100)$ // *Applied Physics Letters*. – 2008. – V. 92, N 12. – P. 122107-1–122107-3.
21. *Losovyj Ya.B., Makinistian L., Galiy P.V. et al.* The anisotropic band structure of layered $\text{In}_4\text{Se}_3(001)$ // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – V. 104, N 8. – P. 083713-1–083713-7.
22. *Ман Л.И., Имамов Р.М., Семилетов С.А.* Типы кристаллических структур халькогенидов Ga, In и Tl // *Кристаллография*. – 1976. – Т. 21, № 3. – С. 628–639.
23. *Стахира И.М., Ксьондзык П.Г.* Нарушение трансляционной симметрии слоистых кристаллов // *Укр. фіз. журн.* – 1981. – Т. 26, № 5. – С. 762–769.
24. *Ормонт Б.Ф.* Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. – Москва: Высшая школа., 1973. – 655 с.
25. *Shen Erica T., Nancy Yu., Kenneth T. Park,* Low-energy electron diffraction and ultraviolet photoemission spectroscopy study of $(1 \times 1) \text{TiO}_2(110)$. CASPER Summers – Research Experience for Undergraduates (REU) Program, 2009 REU Final Projects. Baylor University, Waco, USA. – 2009. – 7 p.

Надійшла 31.03.2014, прийнята 09.07.2014